

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-149806
(43)Date of publication of application : 12.06.1989

(51)Int.CI. C08F 10/00
C08F 4/64

(21)Application number : 62-309208 (71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
(22)Date of filing : 07.12.1987 (72)Inventor : FUNABASHI HIDEO

(54) PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer having high stereoregularity, suppressing the contamination with the residue of catalyst, by polymerizing an olefin in the presence of a catalyst derived from an organic Al compound, an electron donative compound and a solid catalyst component obtained by reacting 4 specific kinds of components.

CONSTITUTION: An olefin is polymerized in the presence of a catalyst derived from (A) a solid catalyst component obtained by reacting (i) a dialkoxyxymagnesium, (ii) a mono and/or diester of an aromatic dicarboxylic acid (e.g., dibutyl phthalate), (iii) a silicon compound of formula Si(OR₁)mX [R₁ is (cyclo)alkyl or aryl; X is halogen; m is 0W3.0] (e.g., SiCl₄) and (iv) a titanium tetrahalide, (B) an organic Al compound (e.g., trimethylaluminum) and (C) an electron donative compound (e.g., benzoic acid or acetone).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-25822

(24) (44)公告日 平成7年(1995)3月22日

(51) Int.Cl.^{*}

C 08 F 10/00
4/658

識別記号

府内整理番号

P I

技術表示箇所

MFG

発明の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願昭62-309208

(22)出願日 昭和62年(1987)12月7日

(65)公開番号 特開平1-149806

(43)公開日 平成1年(1989)6月12日

(71)出願人 99999999

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 船橋 英雄

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

審査官 高原 慎太郎

(56)参考文献 特開 昭61-181807 (J P, A)

(54)【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

1

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 a) ジアルコキシマグネシウムと、
b) 芳香族ジカルボン酸のモノエステルおよび/または
芳香族ジカルボン酸のジエステルと、
c) 次式: $\text{Si}(\text{OR}^1)^m\text{X}^2$, m (式中、 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、あるいはアリール基を示し、 X^2 は塩素、臭素等のハロゲン原子を示し、 m は0~3.0の間の実数を示す。) で表されるシリコン化合物とを反応させて得られる反応生成物と、
d) 四ハロゲン化チタンとを反応させて得られる(A)
固体触媒成分と、
(B) 有機アルミニウム化合物と、
(C) エーテル類、エステル類およびSi-O-C結合を有する有機シラン化合物からなる群より選択される少なくとも一種とから得られる触媒の存在下で、オレフィン

2

を重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はオレフィン重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、触媒の重合活性が高く、また重合活性の経時的な低下が小さく、また得られるオレフィン重合体の立体規則性が高いオレフィン重合体の製造方法に関する。

【従来の技術およびその問題点】

- 10 従来、ジアルコキシマグネシウムを一部ハロゲン化した担体内に、チタン成分を担持させた固体触媒成分とを組合させたチーグラー・ナッタ触媒を用いてオレフィン重合体を製造する方法が知られていた(特公昭第60-25441号公報)。

しかし、上記触媒は、単位時間当たりの重合活性が重合初

期においては高いものの、重合時間の経過に伴う低下が大きい。したがって、ブロック共重合反応の場合のように、重合時間をより長くすることが必要である場合には、上記触媒を使用するのは製造上不利である。

本発明は上記従来の欠点を克服し、触媒の重合活性が高く、しかも重合活性の経時的低下が小さく、かつ得られるオレフィン重合体の立体規則性が高く、触媒残渣の混入が少ないオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは上記目的を達成するべく鋭意研究した結果、特定の固体触媒成分と有機アルミニウム化合物と電子供与性化合物とから得られる触媒の存在下でオレフィンを重合することにより上記の優れた効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の構成は、

- a) ジアルコキシマグネシウムと、
- b) 芳香族ジカルボン酸のモノエステルおよび／または芳香族ジカルボン酸のジェステルと、
- c) 次式: $\text{Si}(\text{OR}^1)mX^4, m$ (式中、 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、あるいはアリール基を示し、 X^4 は塩素、臭素等のハロゲン素子を示し、 m は0～3.0の間の実数を示す。) で表わされるシリコン化合物とを反応させて得られる反応生成物と、
- d) 四ハロゲン化チタンとを反応させて得られる

(A) 固体触媒成分と、

(B) 有機アルミニウム化合物と、

(C) エーテル類、エステル類および $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機シラン化合物からなる群より選択される少なくとも一種とから得られる触媒の存在下で、オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。

触媒について

本発明における触媒は、第1図に示すように、ジアルコキシマグネシウムと芳香族ジカルボン酸のモノエステルおよび／または芳香族ジカルボン酸のジェステルとシリコン化合物とを反応させて得られる反応生成物と、四ハロゲン化チタンとを反応させて得られる固体触媒成分

(A) と、有機アルミニウム化合物(B)と、エーテル類、エステル類および $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機シラン化合物からなる群より選択される少なくとも一種(C)とから得られる。

固体触媒成分(A)について

上記ジアルコキシマグネシウムとしては、ジェトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジブロポキシマグネシウム、ジ-sec-ブトキシマグネシウム、ジ-tert-ブトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム等が挙げられる。

本発明においては、前記各種のジアルコキシマグネシウムの一種を単独で使用しても良いし、またその二種以上

を併用しても良い。

前記各種のジアルコキシマグネシウムの中でも炭素数が1～4であるアルコキシ基を有するジアルコキシマグネシウムが好ましく、特にジェトキシマグネシウム、ジブロポキシマグネシウムが好ましい。

前記芳香族ジカルボン酸のモノおよび芳香族ジカルボン酸のジェステルとしては、フタル酸のモノエステルおよびそのジェステルが好ましく、例えば、モノメチルフタレート、ジメチルフタレート、モノメチルテレフタレート、ジメチルテレフタレート、モノエチルフタレート、ジェチルフタレート、モノエチルテレフタレート、ジェチルテレフタレート、モノプロピルフタレート、ジプロピルフタレート、モノプロピルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、モノブチルフタレート、ジブチルフタレート、モノブチルテレフタレート、ジブチルテレフタレート、モノイソブチルフタレート、シイソブチルフタレート、モノアミルフタレート、ジアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルブロピルフタレートなどが挙げられる。

本発明においては前記各種の芳香族ジカルボン酸のモノエステルおよび芳香族ジカルボン酸のジェステルのいずれか一種を単独で使用しても良いし、またいずれか二種以上を併用しても良い。

前記芳香族ジカルボン酸のモノエステルと芳香族ジカルボン酸のジェステルとを比較した場合、芳香族ジカルボン酸のジェステルが好ましい。

芳香族ジカルボン酸のジェステルの中でも、フタル酸の低級アルキルエステル（ただし、低級アルキル基は、その炭素数が1～5である。）が好ましく、特にジブチルフタレート、シイソブチルフタレートが好ましい。

前記シリコン化合物は、一般式:

$\text{Si}(\text{OR}^1)mX^4, m$ (式中、 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、あるいはアリール基を示し、 X^4 は塩素、臭素等のハロゲン原子を示し、 m は0～3.0の間の実数を示す。) で表される。

前記シリコン化合物として、具体的には、 SiCl_4 、 $\text{CH}_3\text{OSiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiCl}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OSiCl}_3$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{SiCl}$ などを挙げることができ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。

前記の中でも四塩化ケイ素(SiCl_4)が好ましい。

前記四ハロゲン化チタンの具体例としては、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 等が挙げられるが、中でも四塩化チタン(TiCl_4)が好ましい。

固体触媒成分(A)の調製について

前記固体触媒成分(A)の調製は以下に説明する二段階の操作にて行なうのが好ましい。

すなわち、第一段階としては、前記ジアルコキシマグネシウムと前記芳香族ジカルボン酸のモノエステルおよび

／または芳香族ジカルボン酸のジエステルと前記シリコン化合物とを、不活性溶媒中で、所定の温度および所定時間にて攪拌しながら接触反応させる。

この場合、各成分の使用割合として、前記芳香族ジカルボン酸のモノエステルおよび／または芳香族ジカルボン酸のジエステルの使用量はジアルコキシマグネシウムに対して、通常0.01～1倍モルであり、好ましくは0.05～0.5倍モルである。前記シリコン化合物の使用量は、ジアルコキシマグネシウムに対して通常、0.001倍モル以上、好ましくは0.05～5倍モルである。

前記シリコン化合物の使用量が、0.01倍モル未満および多過ぎる場合には、触媒の重合活性の向上が充分でなく、また、得られるオレフィン重合体の立体規則性が不十分なものとなる。

前記各成分の添加順序には特に制限がなく、又前記各成分を逐次に添加しても同時に添加しても良い。

前記溶媒としては、各成分と不活性なものであればよく、例えば、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素等が挙げられ、具体的には、ベンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

なお、これらの溶媒を用いる反応は本発明の好ましい様であるが無溶媒下にて行なうことも可能である。この場合、例えば前記成分をボールミル等により直接機械的に混合して反応すればよい。

前記反応の温度は、通常、-10～150°C、好ましくは20～120°Cとするのが効率的であり、得られる触媒の重合活性が高くなる。

また、反応時間は反応温度に左右されるので反応温度に応じて適宜に選択すればよい。

第二段階では、第一段階で得られた固体物質を、洗浄あるいは未洗浄のままで四ハロゲン化チタンと反応させる。

本発明の方法の第二段階は、上述のごとき順序で操作を行なうが、通常は四ハロゲン化チタン化合物の液相中またはベンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の不活性溶媒中にて反応温度20～200°C、好ましくは50～150°C、反応時間5分～10時間、好ましくは30分～5時間の条件で行なう。

四ハロゲン化チタンの使用量は、前記第一段階におけるマグネシウム1～100倍モルであり、好ましくは10～100倍モルである。

本発明ではこの第二段階の反応によって得られた固体生成物を必要に応じてベンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン等の不活性炭化水素にて洗浄し、洗浄後の固体生成物をα-オレフィンの重合触媒の固体触媒成分(A)として用いる。

固体触媒成分(A)の使用量は、例えば液相重合の場合には、(A)成分をチタン原子に換算して0.001～10mmol/l、好ましくは0.005～5mmol/lである。

有機アルミニウム化合物(B)について

前記有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム化合物およびジェチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノハライドが好適であり、またこれらの混合物をも使用することができる。

本発明においては、前記各種の有機アルミニウム化合物の一種を単独で使用しても良いし、またその二種以上を併用することもできる。

前記各種の有機アルミニウム化合物の中でも、炭素数が1～5である低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどが好ましい。

前記有機アルミニウム化合物の使用量は、通常、固体触媒成分(A)中のチタン原子に換算して1～1,000(モル比)、好ましくは10～500(モル比)である。

電子供与性化合物(C)について

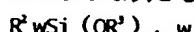
前記電子供与性化合物としては、エーテル類、エステル類およびSi-O-C結合を有する有機シラン化合物からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。具体的には、辛酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ビバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイロ酸メチル、トルイロ酸エチル、トルイロ酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロロ安息香酸エチル、ナフトエ酸エチル、ヤーブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレン、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-isoo-ブチル、フタル酸ジヘプチル、

フタル酸ジシクロヘキシルなどの炭素数2～18のエステル類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、t-ブチルエチルエーテル、n-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類などを示すことができる。

また、前記Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、アルコキシシラン、アリーロキシシラ

ンなどがある。

このような例としては、一般式：



(式中、 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基あるいはハログン原子を示し、 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、あるいはアルコキシアルキル基を示す。また w は $0 \leq w \leq 3$ である。ただし、 w 個の R^1 、 $(4-w)$ 個の OR^1 はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。)

で表わされるケイ酸エステルを挙げることができる。また他の例としては、 OR^1 基を有するシロキサン類あるいはカルボン酸のシリルエステルなどがある。さらに、他の例として、 $Si-O-C$ 結合を有しないケイ素化合物と $O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物を予め反応させるか、 α -オレフィンの重合の際に反応させて $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物に変換させたものが挙げられ、例えば、 $SiCl_4$ とアルコールとの併用が考えられる。

前記 $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物の具体的な化合物を示せば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、マークロブロビルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、マーアミノブロビルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン、ビニルリス(β -メトキシエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどがある。

前記各種の電子供与性化合物(C)の中でも、好ましいのは、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-isobutyl、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸エステルとt-ブチルメチルエーテル、t-ブチルエチルエーテルなどのエーテルとの併用や、芳香族カルボン酸のアルキルエステル、例えば、安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、トルイル酸のごとき芳香族カルボン酸の炭素数1~4のアルキルエステル、トリアルコキシシランなどが好ましく、またベンゾキノンのような芳香族ケトン、無水安息香酸のような芳香族カルボン酸無水物、エチレングリコールブチルエーテルのようなエーテルなども好ましい。前記電子供与性化合物(C)の使用量は、固体触媒成分(A)のチタン原子に対して1~500(モル比)、好ましくは5~200(モル比)である。

オレフィンについて

本発明の方法において用いることができるオレフィン特に制限はないが、通常は、一般式：



(ただし、 R^1 は水素または炭素数1~6のアルキル基を示す。)

で表わされるもの、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の直鎖モノオレフィンあるいは4-メチルベンテン-1等の分岐モノオレフィンなどが挙げられる。

これらは単独で使用しても良く、また二種以上のオレフィンを併用しても良い。

前記の中でも特にエチレン、プロピレンが好ましい。

また、本発明の方法においては、ブタジエン等のジェン類、その他各種のものを用いることができる。

オレフィン重合体の製造

本発明において、オレフィン、特に α -オレフィンを重合するに当っては、反応系に(A)成分である固体触媒成分の分散液と、(B)成分である有機アルミニウム化合物と、(C)成分である電子供与性化合物とを触媒としてこの系にオレフィンを導入する。

重合方法ならびに条件等は特に制限ではなく、不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合、無溶媒による液相重合、気相重合等のいずれも可能であり、また連続重合、非連続重合のどちらも可能である。さらに、重合反応を一段で行なっても二段以上での多段で行なってもよい。

多段重合反応たとえば二段重合反応は、通常、第一段目で前記触媒成分(A)、(B)および(C)の存在下にたとえばプロピレンの重合反応を行なって結晶性ポリプロ

30 ロピレンを製造し、二段目では前記第一段目の重合に供した未反応のプロピレンを除去しあるいは除去せずに前記結晶性プロピレンの存在下に前記触媒成分(A)、(B)および(C)の存在下にエチレンとプロピレンとを共重合させるものである。

前記反応において、オレフィン圧は常圧~50kg/cm²であり、反応温度は、0~200°C、好ましくは30~100°Cである。

反応時間は5時間~10時間、好ましくは30分~5時間である。

40 また重合に際しての分子量調節は、公知の手段、例えば水素等により行なうことができる。

[実施例]

以下、実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1)

①固体触媒成分(A)の調製

500mlの4つ口フラスコに脱水したn-ヘプタン60ml、ジエトキシマグネシウム4.5g、ジ-n-ブチルフタレート1.2mlを仕込み、室温下で攪拌後、四塩化ケイ素1.5mlを加え、昇温し、還流下で30分間反応させた。

これに四塩化チタン100mlを加え、110°Cで2時間反応を

行なった。その後、n-ヘブタンで洗浄を行ない、さらに四塩化チタン100mlを加え、110°Cで2時間反応を行なった後、n-ヘブタンで充分に洗浄を行ない、固体触媒成分(A)を得た。触媒1gあたりのチタン含有量は25mgであり、触媒1gあたりのジ-n-ブチルフタレートは14.3mgの割合で含有されていた。

②オレフィン重合体の製造

1ℓのステンレス製オートクレーブに、n-ヘブタンを400ml投入し、次いで、(B)成分であるトリイソブチルアルミニウム1mmol、(C)成分であるtert-ブチルメチルエーテル0.1mmolおよびジシクロヘキシルフタレート0.088mmol、ならびにチタン原子換算で0.0025mmolの前記固体触媒成分(A)を投入し、水素圧0.2kg/cm²、プロピレン圧7.0kg/cm²に保ちながら70°Cで2時間重合を行なった。ポリプロピレンの収率はチタン1g当たり532kgであり、沸騰ヘブタン抽出残(I.I.)は97.8%であった。

(実施例2)

実施例1②のオレフィン重合体の製造において、トリイソブチルアルミニウムに代えてトリエチルアルミニウムを用い、電子供与性化合物(C)として0.025mmolのジフェニルシメトキシシランを用いて同様な重合を2時間行なった。その結果、ポリプロピレンの収率はチタン1g当たり723kgであり、I.I.は98.2%であった。また重合時間を3時間にしたところ、チタン1gあたりのポリプロピレンの収率は932kgであり、I.I.は98.0%であった。

(実施例3)

①固体触媒成分の調製

実施例1①の固体触媒成分の調製において、ジ-n-ブチルフタレートに代えてジイソブチルフタレートを用いた以外は同様に調製を行なったところ、触媒1gあたりのチタン含有量は22mgであり、触媒1gあたりのジイソブチルフタレート含有量は128mgであった。

②オレフィン重合体の製造

実施例2と同じ条件で重合を行なったところ、チタン1g当たりのポリプロピレンの収率は685kgであり、I.I.は97.9%であった。

(比較例1)

①固体触媒成分の調製

実施例1①の固体触媒成分の調製において、ジ-n-ブチルフタレートに代えてエチルベンゾエート1.2mlを用いた以外は同様の操作を行なって固体触媒成分を調製した。触媒1g当たりのチタン含有量は32mgであり、触媒1g当たりのエチルベンゾエートの含有量は140mgであった。

②オレフィン重合体の製造

実施例1②のオレフィン重合体の製造において、(C)成分であるtert-ブチルメチルエーテルとジシクロヘキシルフタレートに代えてp-メチルトルエート0.27mmolを用いた以外は同様の操作を行ない、2時間重合した結果、ポリプロピレンの収率はチタン1g当たり212kgであ

り、I.I.は96.5%であった。また、重合時間を3時間としたところ、チタン1gあたりのポリプロピレンの収率は252kgしかなく、I.I.も94.8%と低下した。

(実施例4)

実施例1①の固体触媒成分(A)の調製と同様に操作して得られた固体触媒成分(A)を用いてプロピレン-エチレン共重合体の製造を次のようにして行なった。

②プロピレン-エチレン共重合体の製造

内容積5ℓのオートクレーブを充分に窒素ガスで置換した後、乾燥処理をしたポリプロピレンパウダー20gを投入した。その後、(B)成分のトリエチルアルミニウム2.0mmol、(C)成分のトリエトキシフェニルシラン0.1mmol、およびチタン原子換算で0.1mmolの固体触媒成分(A)をこのオートクレーブに投入した。水素およびプロピレンを導入し、70°C、20kg/cm²にまで昇温加圧した。この条件で2時間重合反応を行なった。得られたプロピレン単独重合体の極限粘度[η]は1.2dL/gであった。

重合終了後、一旦脱気した後、エチレンとプロピレンとの混合ガスと水素とを導入し、圧力を混合ガス圧として18kg/cm²に保ちながら55°Cで2時間かけて、第2段目の重合反応を行なった。得られたプロピレン-エチレン共重合体の極限粘度[η]は4.0dL/gであり、エチレン含有量は40重量%、その生成量は16重量%であった。

重合終了後、未反応ガスを脱気し、プロピレン重合体組成物を得た。

得られたプロピレン重合体組成物に所定の添加剤を加え、混合後、押出機にて造粒後、試験片を作成し、その物性を評価した。曲げ弾性率は、17,000kg/cm²、アイソット衝撃強度は3.0kg·cm/cm(-20°C、ノッチ付)であった。

(実施例5)

①固体触媒成分の調製

実施例1①の固体触媒成分の調製において、ジ-n-ブチルフタレートに代えてジエチルフタレート0.7mlを用いた以外は同様に調整を行なったところ、触媒1gあたりのチタン含有量は23mgであり、触媒1gあたりのジエチルフタレート含有量は102mgであった。

②オレフィン重合体の製造

実施例2と同じ条件で重合を行なったところ、ポリプロピレンの収率は、チタン1g当たり689kgであり、I.I.は98.0%であった。

(実施例6)

ブテン-1重合

内容積5ℓのオートクレーブを充分に窒素ガスで置換した後、乾燥処理したポリブテン-1パウダー50gを投入した。その後、トリイソブチルアルミニウム2.0mmol、トリエトキシフェニルシラン0.5mmol、および実施例5で調整した固体触媒をチタン原子換算で0.1mmolを投入した。水素、窒素およびブテン-1を導入し、55°C、7k

11

g/cm^2 にまで昇温加圧した。この条件で3時間重合を行なったところ、極限粘度 [η] が 2.5dl/g のポリブテン-1が、チタン1当たり 250kg の割合で得られた。また、 C^{13}NMR 分析でのmm分率は95.8%であった。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、触媒の重合活性が高く、しかもその重合活性が経時に低下することではなく効率的にオレフィン重合体を得ることが*

12

* でき、従って、触媒の除去工程や重合体の洗浄工程が簡略化あるいは省略することができる。また、得られたオレフィン重合体は、立体規則性が高く、また触媒残渣の混入が少ないものであるなど種々の利点が得られるものである。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明における触媒の調製手順を示す説明図である。

【第1図】

(A) 遷移金属成分

